

10/558382

PCT/JP2004/007653

27.5.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 5月30日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-154892  
[ST. 10/C]: [JP2003-154892]

出 願 人  
Applicant(s): 東亜合成株式会社

REC'D 15 JUL 2004

WIPO

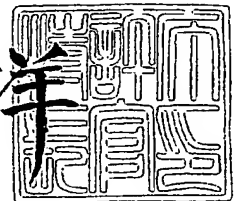
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特2004-3056875

【書類名】 特許願

【整理番号】 R50530G1

【提出日】 平成15年 5月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会  
社機能製品研究所内

    【氏名】 加納 宗明

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会  
社機能製品研究所内

    【氏名】 大橋 吉春

【特許出願人】

    【識別番号】 000003034

    【氏名又は名称】 東亜合成株式会社

    【代表者】 山寺 炳彦

    【電話番号】 (03)3597-7224

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 043432

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 2-シアノアクリレートの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2-シアノアクリレートを蒸留精製するに当たり、沸点が 2-シアノアクリレートの沸点の上下 10℃以内である重合禁止剤の存在下で蒸留精製することを特徴とする 2-シアノアクリレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、瞬間接着剤の主成分として広く用いられている 2-シアノアクリレートの製造方法に関するものであり、特に製造工程中の精製工程の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

2-シアノアクリレートは一般的に、シアノアセテートとホルムアルデヒドとを有機溶媒中で縮合し、得られた重合体を高温減圧下で解重合することによって製造される。ここで得られる粗製 2-シアノアクリレートは一般に純度が低く、接着性能、安定性等に劣っているため、蒸留精製によって精製 2-シアノアクリレートを得ている。

【0003】

2-シアノアクリレートの蒸留に関しては、蒸留系内での重合が懸念されるが、特許文献 1 において、蒸留塔の上部から重合禁止剤を連続的に添加しながら蒸留する方法が提案されている。しかし、記載されている具体的な重合禁止剤化合物は、この文献で使用しているエチル-2-シアノアクリレートの沸点より 10℃を超える高い沸点を有するものである。

【0004】

本発明者等は、2-シアノアクリレートの沸点より 10℃を超える高い沸点を有する重合禁止剤を用いると、留出系で重合が起こるという問題が生じることを

発見した。この原因を追求したところ、目的とする蒸留塔の重合防止は達成できるものの、重合禁止剤が蒸気として 2-シアノアクリレートと同伴しないことから留出系にまで重合禁止剤が行き渡らないためであることが分かった。

#### 【0005】

留出系の重合防止としては特許文献 2 にあるような  $\text{SO}_2$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{CO}_2$  等酸性気流下で蒸留を行う方法があるが、得られた 2-シアノアクリレートには多量の酸性ガスが含まれるため、それを脱気等によって除去する必要がある。また、これら酸性ガスは排ガスとして放出されるため除外設備の必要があり、操作上および環境上問題がある。

#### 【0006】

特許文献 3 では酸性ガスに代わる重合禁止剤として  $\text{BF}_3$  錯塩を用いて蒸留する方法が提案されている。しかしながら、明細書に具体的に記載されている重合禁止剤は  $\text{BF}_3$  エーテル錯塩、 $\text{BF}_3$  カルボン酸錯塩のように 2-シアノアクリレートの沸点より  $10^\circ\text{C}$  を超えて下回る低い沸点を有するか、 $\text{BF}_3$  フェノール錯塩のように 2-シアノアクリレートの沸点より  $10^\circ\text{C}$  を超える高い沸点を有するものである。しかしながら、2-シアノアクリレートの沸点より  $10^\circ\text{C}$  を超える高い沸点を有する重合禁止剤では前述のとおり留出系で重合が起こり易い。一方、本発明者等は、2-シアノアクリレートの沸点より  $10^\circ\text{C}$  を超えて下回る低い沸点を有する重合禁止剤も長時間の蒸留においては蒸留後期において留出系で重合が起こるという問題が生じることを発見した。この原因を追求したところ、この重合禁止剤のは蒸留初期に分離されて系外へ出るためであることが分かった。

#### 【0007】

##### 【特許文献 1】

特開平 1-135754 号公報

##### 【特許文献 2】

米国特許第 2794788 号公報

##### 【特許文献 3】

特開平 4-124168 号公報

#### 【0008】

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、上述のような問題を解決しようとしてなされたもので、すなわち、2-シアノアクリレートの蒸留に際し、留出系での重合防止を継続的に達成できる方法を提供しようとするものである。

**【0009】****【課題を解決するための手段】**

本発明者等は、2-シアノアクリレートを蒸留する際の留出系の重合防止方法を鋭意検討したところ、沸点が2-シアノアクリレートの沸点の上下10℃以内である重合禁止剤の存在下で2-シアノアクリレートを蒸留精製する方法を見出し本発明を完成するに至った。

**【0010】****【発明の実施の形態】**

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明にいう2-シアノアクリレートとしては、メチル-2-シアノアクリレート、エチル-2-シアノアクリレート、プロピル-2-シアノアクリレート、イソプロピル-2-シアノアクリレート、ブチル-2-シアノアクリレート、イソブチル-2-シアノアクリレート、アミル-2-シアノアクリレート、ヘキシル-2-シアノアクリレート、シクロヘキシル-2-シアノアクリレート、オクチル-2-シアノアクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノアクリレート、アリル-2-シアノアクリレート、ベンジル-2-シアノアクリレート、メトキシエチル-2-シアノアクリレート、エトキシエチル-2-シアノアクリレート、メトキシプロピル-2-シアノアクリレート、テトラヒドロフルフリル-2-シアノアクリレート等が挙げられ、これらの2-シアノアクリレートは1種類にとどまらず2種以上を混合使用することもできる。

**【0011】**

また、使用する重合禁止剤は、その沸点、具体的には常圧における沸点が使用する2-シアノアクリレートの沸点の上下10℃以内であるアニオンまたはラジカル重合禁止剤である。なお、実際の2-シアノアクリレートの蒸留は減圧下で行うことが多い。化合物間の沸点差は減圧下では小さくなるが、減圧度により変

動するので、本発明では常圧における沸点を基準とするものである。

【0012】

重合禁止剤の例としては、エチル-2-シアノアクリレートに対しては、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、プロモ酢酸、ジプロモフルオロ酢酸、3-クロロプロピオン酸、2, 2-ジクロロプロピオン酸、2-プロモプロピオン酸、2-クロロ酪酸、4-クロロ酪酸、tert-ブチル酢酸、2, 3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、2-エチル-2-メチル酪酸、3-メトキシイソ酪酸、2-メチル吉草酸、3-メチル吉草酸、4-メチル吉草酸、2-エチル吉草酸、2-メトキシ吉草酸、ヘキサン酸、5-ヘキセン酸、3, 3-ジメチルアクリル酸、ペンタフルオロプロパンスルホン酸、BF<sub>3</sub>メタノール錯体、BF<sub>3</sub>エタノール錯体等が挙げられる。また、プロピル-2-シアノアクリレートに対しては、プロモ酢酸、3-クロロプロピオン酸、2, 2-ジクロロプロピオン酸、2-プロモプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸、3-エトキシ-2-メチルプロピオン酸、2-クロロ酪酸、2-エチル-2-メチル酪酸、3-メトキシイソ酪酸、2-メトキシメチル酪酸、2-エチル吉草酸、2-エチル-4-メチル吉草酸、2-プロピル吉草酸、ヘキサン酸、2-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、5-ヘキセン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、BF<sub>3</sub>メタノール錯体、BF<sub>3</sub>エタノール錯体等が挙げられる。また、ブチル-2-シアノアクリレートに対しては、3-メチルスルファニルプロピオン酸、2, 2-ジエチル酪酸、2-メトキシメチル酪酸、2-エトキシメチル酪酸、3, 4-ジメチル吉草酸、2-エチル-4-メチル吉草酸、2-プロピル吉草酸、5-オキソ吉草酸、2, 5-ジメチルヘキサン酸、ヘプタン酸、3-エチルヘプタン酸、オクタン酸、シクロヘキサンカルボン酸、トリクロロアクリル酸、シアノ酢酸、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸等が挙げられる。また、エトキシエチル-2-シアノアクリレートに対しては、3-メチルスルファニルプロピオン酸、5-オキソ吉草酸、2, 5-ジメチルヘキサン酸、3-エチルヘプタン酸、2-メトキシヘプタン酸、オクタン酸、2-メチルオクタン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シアノ酢酸、カテコール等が挙げられる。

これらの中では、酸性度が高いものが低濃度で速効性があるため、ハロゲン化

カルボン酸類またはハロゲン化スルホン酸類が好ましい。

【0013】

本発明の製造方法は、通常の方法、例えばシアノ酢酸エステルとホルムアルデヒドを有機溶媒中、塩基触媒の存在下で加熱して縮合し、得られた縮合体を解重合触媒、重合抑制剤の存在下、減圧高温下で解重合することによって得られる粗製 2-シアノアクリレートに対して適用するのが一般的である。

【0014】

蒸留方法としては、例えば棚段式蒸留塔を用いて上記の方法で製造された粗製 2-シアノアクリレートを減圧下で加熱する方法が挙げられる。この際、釜側にある粗製 2-シアノアクリレートに、五酸化二リン、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、プロパンサルトン等のアニオン重合禁止剤、およびヒドロキノン、カテコール、ピロガロール等のラジカル重合禁止剤を添加するのが好ましい。これら重合禁止剤は、釜液の安定化のために添加するのであるから、対象となる 2-シアノアクリレートの沸点より 10℃を超える高い沸点を有するものが好ましい。

【0015】

沸点が 2-シアノアクリレートの沸点の上下 10℃以内である重合禁止剤の添加方法としては、釜に予め添加するか、または 2-シアノアクリレートに溶解して蒸留釜もしくは蒸留塔上部より連続的に添加してもよい。その添加量は、2-シアノアクリレートに対して 1～1000 重量 ppm が好ましく、より好ましくは 10～100 重量 ppm である。この範囲を下に外れると重合禁止剤としての効果が不十分であるため、留出系内で重合を起こす恐れがある。また、この範囲の上を外れると得られた留分の接着速度が遅くなる恐れがある。

【0016】

蒸留後の精製された 2-シアノアクリレートには、保存のために、SO<sub>2</sub>、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、プロパンサルトン、BF<sub>3</sub>錯体等のアニオン重合禁止剤や、ヒドロキノン、カテコール、ピロガロール等のラジカル重合禁止剤を任意の量添加することが好ましい。

【0017】

**【作用】**

2-シアノアクリレート<sup>1</sup>の蒸留精製において、2-シアノアクリレートと沸点に近い重合禁止剤を用いると、蒸留系での重合が防止できる理由は、この重合禁止剤は2-シアノアクリレートの蒸気と同伴することによって蒸留塔から留出系にかけて万遍なく行き渡ることから、蒸留装置全体を長時間に渡って重合防止することができるためと推測される。

**【0018】****【実施例】**

以下、実施例および比較例により、さらに詳しく本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。評価の方法は、蒸留留出系での重合物の有無を目視で確認した。

**【0019】****実施例1～6、比較例1～4**

粗製エチルー2-シアノアクリレート<sup>2</sup>に対して、重合禁止剤として表1に示す化合物およびヒドロキノ<sup>3</sup>ン（0.5重量%）、五酸化二リン（0.1重量%）をそれぞれ添加し、理論段数10段の充填式蒸留塔を用いて5mmHgの減圧下、釜温度70～80℃で1時間還流操作をした後に還流比3で蒸留を行った。そして初留分10%を留去させた後、留分60～70%の精製エチルー2-シアノアクリレートを得た。蒸留留出系での重合の有無について表1に示した。

**【0020】****実施例7**

粗製メチルー2-シアノアクリレート<sup>4</sup>に対して、重合禁止剤として表1に示す化合物およびヒドロキノ<sup>3</sup>ン（0.5重量%）、五酸化二リン（0.1重量%）をそれぞれ添加し、他は実施例1と同様の方法で蒸留を行い、精製メチルー2-シアノアクリレートを得た。蒸留留出系での重合の有無について表1に示した。

**【0021】****実施例8**

粗製イソプロピルー2-シアノアクリレート<sup>5</sup>に対して、重合禁止剤として表1に示す化合物およびヒドロキノ<sup>3</sup>ン（0.5重量%）、五酸化二リン（0.1重



量%)をそれぞれ添加し、釜温度を80～90℃にする他は実施例1と同様の方法で蒸留を行い、精製イソプロピル-2-シアノアクリレートを得た。蒸留留出系での重合の有無について表1に示した。

【0022】

実施例9

粗製イソブチル-2-シアノアクリレートに対して、重合禁止剤として表1に示す化合物およびハイドロキノン(0.5重量%)、五酸化二リン(0.1重量%)をそれぞれ添加し、釜温度を80～90℃にする他は実施例1と同様の方法で蒸留を行い、精製イソブチル-2-シアノアクリレートを得た。蒸留留出系での重合の有無について表1に示した。

【0023】

【表 1】

表 1

	2-シアノアクリレート		重合禁止剤		留出系の 重合物
	種類	沸点(°C)	種類	沸点(°C)   添加量*	
実施例 1	エチル	200	ジクロロ酢酸	194   50	無し
実施例 2	エチル	200	ジクロロ酢酸	194   10	無し
実施例 3	エチル	200	ジクロロ酢酸	194   100	無し
実施例 4	エチル	200	トリクロロ酢酸	196   10	無し
実施例 5	エチル	200	ヘキサッ酸	202   100	無し
実施例 6	エチル	200	BF <sub>3</sub> メタノール錯体	200   50	無し
実施例 7	メチル	195	ジクロロ酢酸	194   50	無し
実施例 8	イソプロピル	205	BF <sub>3</sub> メタノール錯体	200   50	無し
実施例 9	イソブチル	210	プロモ酢酸	206   100	無し
比較例 1	エチル	200	パラトルエンスルホン酸	260   50	有り(大)
比較例 2	エチル	200	4-メチルヘキサッ酸	221   100	有り(大)
比較例 3	エチル	200	BF <sub>3</sub> ジエチルエーテル錯体	126   50	有り(大)
比較例 4	エチル	200	BF <sub>3</sub> 酢酸錯体	180   50	有り(小)

\*: ppm

## 【0024】

表 1 から明らかなように、本発明による重合禁止剤を用いずに 2-シアノアクリレートの沸点よりも 10℃ を超える高い沸点を有する重合禁止剤を添加した場合（比較例 1）、および 2-シアノアクリレートの沸点より 10℃ を超えて下回る低い沸点を有する重合禁止剤を添加した場合（比較例 2）においては、蒸留中に留出系で重合物の付着が見られた。これに対して本発明による重合禁止剤を連

続添加した場合（実施例 1 ～ 9）においては留出系で重合物の付着が見られなかった。

#### 【0025】

##### 【発明の効果】

本発明は、2-シアノアクリレートを蒸留精製するに当たり、沸点が2-シアノアクリレートの沸点の上下10℃以内である重合禁止剤の存在下に行うことによって、長時間の蒸留においても継続的に蒸留塔および留出系の重合防止を可能にするものである。本発明によって、例えば多段式の蒸留塔を用いたり、還流比を大きくして蒸留することで高純度の精製2-シアノアクリレートを一工程で得ることが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 2-シアノアクリレート<sup>1</sup>の蒸留に際し、留出系での重合防止を継続的に達成できる方法の提供。

【解決手段】 2-シアノアクリレート<sup>2</sup>を蒸留精製するに当たり、沸点が2-シアノアクリレート<sup>3</sup>の沸点の上下10℃以内である重合禁止剤<sup>4</sup>の存在下で蒸留精製することを特徴とする2-シアノアクリレート<sup>5</sup>の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2003-154892

出願人履歴情報

識別番号

[000003034]

1. 変更年月日

1994年 7月14日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区西新橋1丁目14番1号

氏 名

東亜合成株式会社